

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-138643

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

B 4 1 M 5/30

B 4 1 M 5/26

L

B 4 1 J 31/00

B 4 1 J 31/00

C

B 4 1 M 5/40

B 4 1 M 5/26

F

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 7 頁) 点

(21) 出願番号

特願平8-293474

(22) 出願日

平成8年(1996)11月6日

(71) 出願人 000108410

ソニーケミカル株式会社

東京都中央区日本橋室町1丁目6番3号

(72) 発明者 原田 利通

栃木県鹿沼市さつき町12-3 ソニーケミカル株式会社内

(72) 発明者 阿部 哲也

栃木県鹿沼市さつき町12-3 ソニーケミカル株式会社内

(72) 発明者 杉田 悟

栃木県鹿沼市さつき町12-3 ソニーケミカル株式会社内

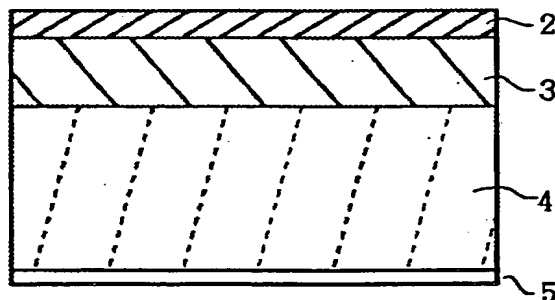
(74) 代理人 弁理士 石島 茂男 (外1名)

(54) 【発明の名称】 熱転写インキリボン

(57) 【要約】

【課題】 高速印刷においても、或いは高温環境下に保存してもインキ層の転写性が低下しない熱転写インキリボンを提供することを課題とする。さらに、端面ヘッド型プリンタにおいても好適な転写性を有する熱転写インキリボンを提供することを課題とする。

【解決手段】 耐熱性基材に、芳香族モノマー成分を特定比率含有する共重合ポリマーとエステルワックスとからなる剥離層、その上に溶剤法、或いはホットソルベント法でインキ層を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐熱性基材の片面に、芳香族モノマー成分及び他のモノマー成分との共重合ポリマーとエステルワックスとを含む剥離層を形成し、その上に溶溶法、或いはホット溶溶法により熱溶解性インキ層を形成してなる熱転写インキリボンにおいて、上記共重合ポリマー中の芳香族モノマーのモノマー成分比が10～25%であることを特徴とする熱転写インキリボン。

【請求項2】 上記熱溶解性インキ層がエステルワックスを含む請求項1記載の熱転写インキリボン。

【請求項3】 上記共重合ポリマーがスチレン系ゴム共重合ポリマーである請求項1又は2記載の熱転写インキリボン。

【請求項4】 上記共重合ポリマーのJIS K6301により定義される伸びが、1000%以下である請求項1乃至3いずれかに記載の熱転写インキリボン。

【請求項5】 上記剥離層の厚みが、0.5 μ m～3.0 μ mである請求項1乃至4いずれかに記載の熱転写インキリボン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ラベル等の被転写体に文字・バーコード像を印刷するいわゆる熱転写インキリボンに関し、さらに詳しくはインキ層の転写性が良好な熱転写インキリボンに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、バーコード像を商品の包装に印刷し、或いはバーコード像を印刷したラベルを商品に貼着して、商品の価格や販売情報を管理することが定着している。このようなバーコード像を印刷する手段としては、熱転写インキリボンが使用されてから久しい。この熱転写インキリボンは、着色剤とワックス等のバインダ材からなるインキ層を耐熱性基材に形成したもので、上記リボンをプリンタに装着し、インキ層をサーマルヘッドの熱により加熱溶解させて、包装紙やラベルに転写することにより、所望のバーコード像を得ることができる。ここで、基材上にインキ層を形成する手段としては、インキ層組成物を加熱溶解して液状とし、そのインキ液を基材上に塗布するいわゆるホットメルト法、或いはインキ層組成物をトルエン等の有機溶剤に溶解して液状とし、そのインキ液を基材上に塗布するいわゆる溶溶法、或いはインキ層組成物をトルエン等の有機溶剤に加熱溶解して液状とし、そのインキ液を加熱した状態で基材上に塗布するいわゆるホット溶溶法が一般的である。

【0003】最近、このような熱転写インキリボンの転写性や印刷されたバーコード像の耐久性を向上させる要求が高い。これらの要求に答えるために、基材とインキ層の間にワックスを主体とした剥離層を形成したインキリボン（特開昭61-78692号公報）、或いはワッ

クスを主体としさらに少量のゴムを添加した剥離層を形成したインキリボン（特開平3-252921号公報、特開平4-78585号公報）が広く知られている。ここで、上記剥離層はワックスを主体とするので加熱により容易に溶解し、インキ層と共に転写するので耐久性及び転写性が向上することが期待できる。また、剥離層に少量のゴムが添加されている場合は、転写性及び耐久性が向上するとともに、インキ層の脱落を防止する効果も期待できる。一方、プリンタにおいても、印刷作業の効率を上げるために、印刷速度が速いことが要求されている。このような要求に答えるために、最近、図3に示すような、プリンタに装着されるサーマルヘッドの発熱素子14をヘッド基板15のインキリボン12の移動方向側端部に形成した、いわゆる端面ヘッド型プリンタが注目されている。このプリンタは、インキ層の凝集力が低下している熱溶解状態において、インキリボン12とラベル等の被転写体13との剥離する角度 θ を従来型のプリンタと比して大きくしたので、印刷速度が速い場合においてもインキ層の転写性の向上が期待されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記剥離層を有する熱転写インキリボンであっても、プリンタの印刷速度が速い場合は、インキ層の転写性等は実用上満足のものとは得られなかった。特に、インキ層を溶溶法、或いはホット溶溶法で塗布製造したインキリボンは、殆ど転写性が向上しない。また、このようなインキリボンを高温環境化で保存した後は、インキ層の転写性がさらに低下する問題が生じた。

【0005】上記問題の原因を本発明者らが調査したところ、インキ層の塗布工程に問題があった。すなわち、剥離層上にインキ層を形成する際に、溶溶法又はホット溶溶法を用いると、インキ液中の溶剤が剥離層を溶解又は熱溶解するので、剥離層はインキ層と混合された状態で形成される。つまり、剥離層とインキ層の両者の境界が不明瞭になり、また剥離層は所定よりかなり薄い厚みで形成されたことになる。その結果、インキ層の転写性は向上しない。ここで、インキ層と剥離層の混合の程度を緩和するためには、製造条件を検討することが考えられる。すなわち、ホット溶溶法においては、塗布の際のインキ液の温度を下げたり、或いは、溶溶法又はホット溶溶法においては、溶剤を揮発乾燥する際の乾燥炉の温度を下げる事が考えられる。しかし、上記対策では、インキ液の粘度上昇や溶解度の低下による塗布不良の問題や、乾燥不良の問題が発生し、生産性を著しく低下させる原因となる。

【0006】また、高温環境下の保存によりインキ層の転写性が低下する問題も、環境化の熱により剥離層とインキ層が混合されることに原因があった。特に、剥離層と熱溶解性インキ層とに同種類のワックスが使用されている場合は、両者が混合されやすい傾向にある。ここ

で、インキ層と剥離層の混合の程度を緩和するためには、剥離層とインキ層の両者を異種のワックスの組み合わせとすることが考えられる。しかし、剥離層とインキ層とは一体となって転写することが要求されているので、融解熱や成分が異なる異種のワックスの組み合わせとすると、転写性を向上させることは難しい。また、異種のワックスの組み合わせとすると両者の極性の違いから、ピンホール等の塗布不良が発生する。

【0007】そこで、本発明においては、塗布工程において剥離層とインキ層との境界が明瞭で、その結果印刷速度が速い場合においても、転写性の良好な熱転写インキリボンを提供することを第1の課題とする。さらに、本発明においては、高温環境化に保存しても転写性が低下することのない熱転写インキリボンを提供することを第2の課題とする。さらに、本発明においては、端面ヘッド型プリンタにおいても好適に使用できる熱転写インキリボンを提供することを第3の課題とする。

【0008】

【課題を達成するための手段】上記課題を達成するための本発明は、耐熱性基材の片面に、芳香族モノマー成分及び他のモノマー成分との共重合ポリマーとエステルワックスとを含む剥離層を形成し、その上にソルベント法、或いはホットソルベント法により熱溶融性インキ層を形成してなる熱転写インキリボンにおいて、上記共重合ポリマー中の芳香族モノマーのモノマー成分比が10～25%であることを特徴とする熱転写インキリボンである。さらに、上記熱溶融性インキ層がエステルワックスからなる熱転写インキリボンである。さらに、上記共重合ポリマーがスチレン系ゴム共重合ポリマーである熱転写インキリボンである。さらに、上記共重合ポリマーのJIS K6301により定義される伸びが、1000%以下である熱転写インキリボンである。さらに、上記剥離層の厚みが、0.5 μ m～3.0 μ mである熱転写インキリボンである。

【0009】このような本発明は、以下の知見に基づいて行われた。第1に、インキ液に含まれる溶剤に剥離層が溶解されないように、剥離層を塗布溶剤に対し溶解度の低いエステルワックスを主体とする。第2に、剥離層自体の粘度を上げてインキ層との混合を防ぐために、少量のポリマーを添加する。ここで、ワックスよりもポリマーの方が、インキ液に含まれる溶剤に対する溶解度が高いのが通例である。つまり、ポリマーの添加は剥離層全体の溶解度を向上させる傾向にある。本発明者らは、この傾向はワックスとポリマーが良く相溶する場合に顕著に現れることを見いだした。一方、ワックスとポリマーとが全く相溶しないと、剥離層の形成が困難であることを見いだした。

【0010】そこで、本発明においては、剥離層をエステルワックスを主体とし、さらにエステルワックスとは低相溶性の関係にある芳香族モノマーを特定比率含有す

る共重合ポリマーを添加することにより、エステルワックスと共重合ポリマーが完全には相溶していない状態の剥離層を完成させた。この剥離層は、塗布工程におけるインキ液の溶剤によっても溶解しづらくなり、一方、剥離層全体の粘度が向上しているのでインキ層との混合を防ぐことが可能となる。したがって、剥離層とインキ層との境界が明瞭で剥離層は所定の厚みを保持し、インキ層の転写性を向上させることができる。そして、インキ層にもエステルワックスが含まれていても、剥離層に含まれる共重合ポリマーとは低相溶性の関係になる。したがって、高温環境下において保存しても両者が混合するのを防止することができる。さらに、本発明においては、共重合ポリマーの伸びを特定以下とすることにより、剥離層自体の粘性を低下させ、印刷速度が速い場合においても、質の高い転写性を得ることができる。さらに、剥離層の厚みを特定範囲とすると、いわゆる端面ヘッド型の熱転写プリンタ用インキリボンとして、良好な転写性を提供することが可能となる。

【0011】

【発明の実施の態様】本発明の熱転写インキリボンは、耐熱性基材、剥離層及び熱溶融性インキ層から構成される。本発明の耐熱性基材には、公知のプラスチックフィルムを使用することができ、具体的には、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ナイロンフィルム、ポリイミドフィルム等を使用することができる。その中でも、耐熱性が良くて安価な、ポリエステルフィルムを好適に使用することができる。支持体の厚みは、限定的ではないが2～15 μ m、一般的には3～10 μ mである。

【0012】本発明の剥離層は、エステルワックスを主体とし、さらに芳香族モノマーが特定比率含有した共重合ポリマーを含んでいる。本発明のエステルワックスは、具体的には、カルナバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス等があげらる。尚、本発明のエステルワックスは、かならずしも学術分類上ワックスと称されているものだけでなく、例えばエステル骨格を有し分子量が1000以下の熱溶融性物質であって、実質的にワックスと同様の性質を有するものであれば使用することができる。たとえば、アルコール脂肪酸エステル、グリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル等の脂肪酸エステルである。これらエステルワックスの中でも、カルナバワックスは、通常インキ組成物をソルベント法、或いはホットソルベント法で塗布する際に溶剤として使用されるトルエンに対し5%以下と低い溶解度を示し（『ワックスの性質とその応用』（府瀬川健蔵 監修、幸書房））、インキ液と剥離層の混合を防止する観点から好適に使用することができる。また、本発明の目的の範囲内で他のワックスを使用することも可能であり、具体的には、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックスが挙げら

れる。

【0013】本発明の剥離層においては、上記エステルワックスとは低相溶性の関係にある芳香族モノマー成分をその分子中に10～25%の含有する共重合ポリマーが使用される。本発明の芳香族モノマー成分は、具体的にはスチレン、ビニルトルエン、メチルスチレン、キシレン、フェノール、クメン等が使用でき、他のモノマー成分として具体的には(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル等のアクリル系モノマー、エチレン、ブタジエン、イソブレン、ブチレン等のゴム系モノマーを使用することができる。ここで、他のモノマー成分が芳香族モノマー成分よりもエステルワックスに対して低相溶性の関係にあると、これら2成分のモノマーが重合された共重合ポリマーは、エステルワックスに対して完全に非相容性を示し、剥離層を形成する際の液の安定性が低い傾向がある。そこで、他の成分としてはエステルワックスに対して比較的相溶性の高いゴム系モノマーが望ましい。そうすると、共重合ポリマーの中でも、具体的にスチレン-イソブレン-スチレン(略号で、SIS)、スチレン-ブタジエン-スチレン(略号で、SBS)、スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレン(略号で、SEBS)、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン(略号で、SEPS)等のスチレン系ゴム共重合ポリマーを好適に使用することができる。また、本発明の共重合ポリマーにおいて、芳香族モノマー成分のモノマー成分比率が10%未満であるとエステルワックスと相溶するので好ましくない。また25%を越えると共重合ポリマーのインキ液の溶剤に対する溶解度が向上する傾向にあり好ましくない。また、本発明において、エステルワックスと共重合ポリマーの重量部比率は、98:2～70:30が一般的である。また、上記共重合ポリマーのJIS K6301により定義される伸びが、1000%以下であることが好ましい。この範囲を越えると、剥離層が粘着性を帯びて印刷速度が速いときに転写性が低下する傾向がある。

【0014】また、本発明の剥離層は、その目的の範囲内で他の樹脂を添加することは可能であり、具体的には、エチレン-酢酸ビニル共重合ポリマー、エチレン-アクリル共重合ポリマー、ポリアミド樹脂、アクリルゴム、ブチルゴム、イソブレンゴム等を使用することができる。

【0015】尚、本発明の熱転写インキリボンは、基材
アクリル-シリコングラフト樹脂 60重量部
(US380、東亜合成化学(株))
イソシアネート 40重量部
(タケネートD110N、武田薬品工業(株))

尚、乾燥後の塗布量は、0.1g/m²であった。

下引層の形成

耐熱滑性層を形成した反対の表面に、ポリエステル樹脂(バイロン#200、東洋紡(株))をトルエン及び

と剥離層の間に下引層を形成し、非印刷時の基材と剥離層の密着性を向上させてもよい。ここで、下引層は、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂等を使用することができる。

【0016】本発明のインキ層は、公知の着色剤とバインダ材からなる。着色剤としては、染料、顔料、カーボン及びフィラー類がなり、バインダ材としては、具体的には、カルナバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、木ロウ、ホホバ油、蜜ロウ等のワックス類、エチレン-酢酸ビニル共重合ポリマー、ポリエステル、塩化ビニル、ポリウレタン等の熱可塑性樹脂を使用することができる。

【0017】上記説明した本発明の剥離層及びインキ層は、これら組成物を溶剤中に溶解・分散して液状とし、グラビアコート、ロールコート、ナイフコーター、カーテンコート等の公知の塗布方法で基材上に形成することが可能である。ここで、本発明の剥離層の厚みは、0.5μm～4.0μmが一般的であるが、端面ヘッド用プリンタにおいては1.0μm～3.0μmとすることが好ましい。一方、インキ層の厚みは、0.3μm～4.0μmが一般的であるが、端面ヘッド用プリンタにおいては0.3μm～2.0μmとすることが好ましい。また、端面ヘッドプリンタにおいては転写を円滑にする観点から、インキ層の厚みよりも剥離層の厚みが大きい方が好ましい。

【0018】尚、本発明においては、インキ層を形成する基材表面とは反対の表面に、走行性を安定させる目的で、耐熱滑性層を形成してもよい。ここで、耐熱滑性層には、シリコン樹脂、フッ素樹脂等の滑性のある樹脂を塗布量として、0.01～0.5g/m²に形成すれば十分である。

【0019】

【実施例】本発明をさらに実施例を用いて、詳細に説明する。

実施例1

(熱転写インキリボンの作成)

耐熱滑性層の形成

基材として、5.0μmのポリエステルフィルムの表面に、以下の組成物をトルエン及びM. E. Kの混合溶剤に溶解し、グラビアコートに取り付けたファンテンユニットで塗布した。

60重量部

40重量部

M. E. Kの混合溶剤に溶解し、グラビアコートに取り付けたグラビアユニットで塗布した。尚、乾燥後の塗布厚みは、0.5μmであった。

剥離層の形成

上記下引層の上に、以下の組成物をトルエンに加熱溶解し、グラビアコートに取り付けたグラビアユニットで塗

スチレン系ゴム共重合ポリマー (SEBS)	20重量部
(タフテックH1052、旭化成工業(株))	
カルナバワックス	80重量部
(カルナバ2号、加藤洋行(株))	

ここで、このスチレン系ゴム共重合ポリマーのスチレンモノマー成分比は20%であり、伸び率は700%である。また、乾燥後の塗布厚みは、2.5 μ mであった。

インキ層の形成

カーボンブラック	20重量部
カルナバワックス	6重量部
(カルナバ2号、加藤洋行(株))	
キャンデリラワックス	14重量部
(精製キャンデリラワックス、野田ワックス(株))	
エチレン-酢酸ビニル共重合ポリマー	20重量部
(ウルトラセン725、東ソー(株))	
スチレン系オリゴマー	20重量部
(FTR8100、三井石油化学(株))	
スチレン系ゴム共重合ポリマー	20重量部
(クイントン401CS、シェルジャパン(株))	

尚、乾燥後の厚みが1.5 μ mであった。

【0020】(評価方法) 上記方法により作成された熱転写インキリボンを用いて以下の評価方法にしたがって評価した。

転写性評価

上記作成された熱転写インキリボンを用いて、ベタパターン像を作成しその像を目視により観察した。印刷条件は、端面ヘッド型熱転写プリンタ(B572、TEC(株))で通常の印刷速度の3inch/sec、印刷速度の速い8inch/secの両方を行った。ラベルは、平滑度がBEEK値で約200のラフ紙(ベラム、スティロ社製)を使用した。尚、この評価においては、ベタパターン像にインキ層が転写されないものを○、しろぬけが確認できるが実用上問題のないものを△、しろぬけが多く印刷濃度の低下がみられるものを×とした。

高温環境下の保存後の転写性

上記作成された熱転写インキリボンを用いて50℃の恒温槽に1週間放置し、その後恒温槽から取り出し室温まで温度が冷えるのを確認した後、上記転写性評価と同様の条件で評価した。

【0021】(結果) 実施例1の熱転写インキリボンを用いて、通常の印刷速度に加え、印刷速度が速い場合においても、しろぬけのない『○』の良好なベタパターン像を

布した。

上記剥離層の上に、以下の組成物をトルエンに加熱溶解し、グラビアコートに取り付けたグラビアユニットで塗布した。

を形成することができた。また、高温環境下の保存後しても、転写性が劣化することなく『○』の良好なベタパターン像を形成することができた。この結果を表1に記載した。

【0022】実施例2、3及び比較例1～4

剥離層の芳香族モノマー成分の成分比率を表1のようにした以外は、実施例1と同様な方法で実施例2、3及び比較例1～3の熱転写インキリボンを作成した。尚、比較例4においては、芳香族モノマーを含んだ共重合ポリマーの代わりにエチレン-酢酸ビニル共重合体を使用した以外は、実施例1と同様な方法で熱転写インキリボンを作成した。これらの結果も表1に記載した。

【0023】(結果) 実施例2、実施例3は、通常の印刷速度においてはしろぬけのない『○』であり、印刷速度が速い場合においても、実用上使用できる『△』のベタパターン像を形成することができた。但し、高温環境下の保存すると転写性が低下する現象が発生した。比較例1～4においては、印刷速度が速い場合は、実用上使用できない『×』の転写性であった。一方、芳香族モノマー成分を有しない比較例4の熱転写インキリボンを用いて、通常の印刷速度においても、他の熱転写インキリボンと比較して転写性は良くない。

【表1】

	共重合ポリマー		評価結果			
	芳香族 モノマー 成分比	伸び率 (%)	転写性		保存後の転写性	
			3inch	8inch	3inch	8inch
実施例 1	20	700	○	○	○	○
実施例 2	21 ^{*1}	1200	○	△	○	△
実施例 3	14 ^{*2}	1300	○	△	○	×
比較例 1	40 ^{*3}	600	○	×	△	×
比較例 2	30 ^{*4}	1200	○	×	—	—
比較例 3	30 ^{*5}	580	○	×	—	—
比較例 4	BVA ^{*6}	—	△	×	—	—

^{*1} スチレン系ゴム共重合ポリマー (SIS)

(クイントンD1111、シェルジャパン(株))

^{*2} スチレン系ゴム共重合ポリマー (SIS)

(カリフレックスTR1107、シェルジャパン(株))

^{*3} スチレン系ゴム共重合ポリマー (SEBS)

(タフテックH1051、旭化成工業(株))

^{*4} スチレン系ゴム共重合ポリマー (SIS)

(クレイトンD1125、シェルジャパン(株))

^{*5} スチレン系ゴム共重合ポリマー (SEPS)

(セプトン2002、クラレ(株))

^{*6} エチレン-酢酸ビニル共重合ポリマー (EVA)

(HE-10、住友化学(株))

【0024】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の熱転写インキリボンは、従来のインキリボンに比較して転写性が良く、さらに高速印刷においても転写性が低下しない有利な効果がある。さらに、本発明においては高温環境下において転写性が低下しない有利な効果がある。さらに、本発明においては、いわゆる端面ヘッド型の熱転写プリンタ用インキリボンとして、好適な転写性を提供することができる効果がある。

【図面の簡単な説明】

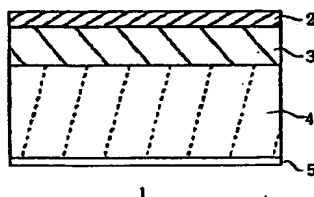
【図1】本発明の熱転写インキリボンの断面図である。

【図2】本発明の熱転写インキリボンの別な態様の断面図である。

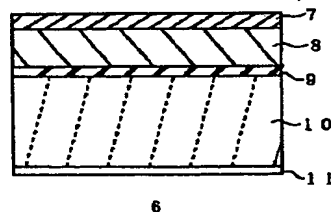
【符号の説明】

- 1 熱転写インキリボン
- 2 インキ層
- 3 剥離層
- 4 耐熱性基材
- 5 耐熱滑性層
- 6 熱転写インキリボン
- 7 インキ層
- 8 剥離層
- 9 下引層
- 10 耐熱性基材
- 11 耐熱滑性層

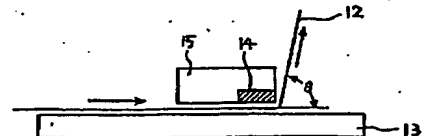
【図1】



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成9年6月13日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図3

【補正方法】追加

【補正内容】

【図3】 端面ヘッド型プリンタにおいて、熱転写インキリボンの転写の説明に供する図である。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第2部門第4区分
 【発行日】平成11年(1999)8月24日

【公開番号】特開平10-138643
 【公開日】平成10年(1998)5月26日
 【年通号数】公開特許公報10-1387
 【出願番号】特願平8-293474
 【国際特許分類第6版】

B41M 5/30
 B41J 31/00
 B41M 5/40

【F I】

B41M 5/26 L
 B41J 31/00 C
 B41M 5/26 F

【手続補正書】

【提出日】平成10年9月16日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】最近、このような熱転写インキリボンの転写性や印刷されたバーコード像の耐久性を向上させる要求が高い。これらの要求に答えるために、基材とインキ層の間にワックスを主体とした剥離層を形成したインキリボン(特開昭61-78692号公報)、或いはワックスを主体としさらに少量のゴムを添加した剥離層を形成したインキリボン(特開平2-589号公報、特開平4-78585号公報)が広く知られている。ここで、上記剥離層はワックスを主体とするので加熱により容易に熔融し、インキ層と共に転写するので耐久性及び転写性が向上することが期待できる。また、剥離層に少量のゴムが添加されている場合は、転写性及び耐久性が向上するとともに、インキ層の脱落を防止する効果も期待できる。一方、プリンタにおいても、印刷作業の効率を上げるために、印刷速度が速いことが要求されている。このような要求に答えるために、最近、図3に示すような、プリンタに装着されるサーマルヘッドの発熱素子14をヘッド基板15のインキリボン12の移動方向側端部に形成した、いわゆる端面ヘッド型プリンタが注目されている。このプリンタは、インキ層の凝集力が低下している熱熔融状態において、インキリボン12とラベル等の被転写体13との剥離する角度 θ を従来型のプリンタと比較して大きくしたので、印刷速度が速い場合においてもインキ層の転写性の向上が期待されている。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】上記問題の原因を本発明者らが調査したところ、インキ層の塗布工程に問題があった。すなわち、剥離層上にインキ層を形成する際に、ソルベント法又はホットソルベント法を用いると、インキ液中の溶剤が剥離層を溶解又は熱溶解するので、剥離層はインキ層と混合された状態で形成される。つまり、剥離層とインキ層の両者の境界が不明瞭になり、また剥離層は所定よりかなり薄い厚みで形成されたことになる。その結果、インキ層の転写性は向上しない。ここで、インキ層と剥離層の混合の程度を緩和するためには、製造条件を検討することが考えられる。すなわち、ホットソルベント法においては、塗布の際のインキ液の温度を下げたり、或いは、ソルベント法又はホットソルベント法においては、溶剤を揮発乾燥する際の乾燥炉の温度を下げる事が考えられる。しかし、上記対策では、インキ液の粘度上昇や溶解度の低下による塗布不良の問題や、乾燥不良の問題が発生し、生産性を著しく低下させる原因となる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】

【発明の実施の形態】例えば、図1に示すように、本発明の熱転写インキリボン1は、耐熱性基材4、剥離層3及び熱溶解性インキ層2から構成される。本発明の耐熱性基材4には、公知のプラスチックフィルムを使用することができ、具体的には、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ナイロンフィルム、ポリイミド

フィルム等を使用することができる。その中でも、耐熱性が良くて安価な、ポリエステルフィルムを好適に使用することができる。耐熱性基材4の厚みは、限定的ではないが2~15 μm 、一般的には3~10 μm である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】本発明の剥離層3は、エステルワックスを主体とし、さらに芳香族モノマーが特定比率含有した共重合ポリマーを含んでいる。本発明のエステルワックスは、具体的には、カルナバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス等があげられる。尚、本発明のエステルワックスは、かならずしも学術分類上ワックスと称されているものだけでなく、例えばエステル骨格を有し分子量が10000以下の熱溶解性物質であって、実質的にワックスと同様の性質を有するものであれば使用することができる。たとえば、アルコール脂肪酸エステル、グリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル等の脂肪酸エステルである。これらエステルワックスの中でも、カルナバワックスは、通常インキ組成物を溶剤として使用されるトルエンに対し5%以下と低い溶解度を示し（「ワックスの性質とその応用」（府瀬川健蔵 監修、幸書房））、インキ液と剥離層3の混合を防止する観点から好適に使用することができる。また、本発明の目的の範囲内で他のワックスを使用することも可能であり、具体的には、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックスが挙げられる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】本発明の剥離層3においては、上記エステルワックスとは低相溶性の関係にある芳香族モノマー成分をその分子中に10~25%の含有する共重合ポリマーが使用される。本発明の芳香族モノマー成分は、具体的にはスチレン、ビニルトルエン、メチルスチレン、キシレン、フェノール、クメン等が使用でき、他のモノマー成分として具体的には（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル等のアクリル系モノマー、エチレン、ブタジエン、イソプレン、ブチレン等のゴム系モノマーを使用することができる。ここで、他のモノマー成分が芳香族モノマー成分よりもエステルワックスに対して低相溶性の関係にあると、これら2成分のモノマーが重合された共重合ポリマーは、エステルワックスに対して完全に非相溶性を示し、剥離層3を形成する際の液の

安定性が低い傾向がある。そこで、他の成分としてはエステルワックスに対して比較的相溶性の高いゴム系モノマーが望ましい。そうすると、共重合ポリマーの中でも、具体的にスチレン-イソプレン-スチレン（略号で、SIS）、スチレン-ブタジエン-スチレン（略号で、SBS）、スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレン（略号で、SEBS）、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン（略号で、SEPS）等のスチレン系ゴム共重合ポリマーを好適に使用することができる。また、本発明の共重合ポリマーにおいて、芳香族モノマー成分のモノマー成分比率が10%未満であるとエステルワックスと相溶するので好ましくない。また25%を越えると共重合ポリマーのインキ液の溶剤に対する溶解度が向上する傾向にあり好ましくない。また、本発明において、エステルワックスと共重合ポリマーの重量部比率は、98:2~70:30が一般的である。また、上記共重合ポリマーのJIS K6301により定義される伸びが、1000%以下であることが好ましい。この範囲を越えると、剥離層3が粘着性を帯びて印刷速度が速いときに転写性が低下する傾向がある。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】また、本発明の剥離層3は、その目的の範囲内で他の樹脂を添加することは可能であり、具体的には、エチレン-酢酸ビニル共重合ポリマー、エチレン-アクリル共重合ポリマー、ポリアミド樹脂、アクリルゴム、ブチルゴム、イソプレンゴム等を使用することができる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】尚、本発明にあっては、図2に示す熱転写インキリボン6のように、耐熱性基材10と剥離層8の間に下引層9を形成し、非印刷時の耐熱性基材10と剥離層3の密着性を向上させてもよい。ここで、下引層9は、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂等を使用することができる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】本発明のインキ層2、7は、公知の着色剤とバインダ材からなる。着色剤としては、染料、顔料、カーボン及びフィラー類からなり、バインダ材として

は、具体的には、カルナバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、木ロウ、ホホバ油、密ロウ等のワックス類、エチレン-酢酸ビニル共重合ポリマー、ポリエステル、塩化ビニル、ポリウレタン等の熱可塑性樹脂を使用することができる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】上記説明した本発明の剥離層3、8及びインキ層2、7は、これら組成物を溶剤中に溶解・分散して液状とし、グラビアコータ、ロールコータ、ナイフコーター、カーテンコータ等の公知の塗布方法で基材上に形成することが可能である。ここで、本発明の剥離層3、8の厚みは、 $0.5\mu\text{m}\sim 4.0\mu\text{m}$ が一般的であるが、端面ヘッド用プリンタにおいては $1.0\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ とすることが好ましい。一方、インキ層2、7の厚みは、 $0.3\mu\text{m}\sim 4.0\mu\text{m}$ が一般的であるが、端面ヘッド用プリンタにおいては $0.3\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ とすることが好ましい。また、端面ヘッドプリンタにおいては転写を円滑にする観点から、インキ層2、7の厚みよりも剥離層3、8の厚みが大きい方が好ましい。

【手続補正10】

*【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】尚、本発明においては、インキ層2、7を形成する耐熱性基材3、8表面とは反対の表面に、走行性を安定させる目的で、耐熱滑性層5、11を形成してもよい。ここで、耐熱滑性層5、11には、シリコン樹脂、フッ素樹脂等の滑性のある樹脂を塗布量として、 $0.01\sim 0.5\text{g}/\text{m}^2$ に形成すれば十分である。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】

【実施例】本発明をさらに実施例を用いて、詳細に説明する。

実施例1

(熱転写インキリボン作成)

耐熱滑性層の形成

基材として、 $5.0\mu\text{m}$ のポリエステルフィルムの表面に、以下の組成物をトルエン及びM. E. Kの混合溶剤に溶解し、グラビアコータに取り付けたファンテンユニットで塗布した。

60重量部

アクリル-シリコングラフト樹脂
(US380、東亜合成化学(株))

イソシアネート

40重量部

(タケネートD110N、武田薬品工業(株))

尚、乾燥後の塗布量は、 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ であった。

※厚みは、 $0.5\mu\text{m}$ であった。

下引層の形成

耐熱活性層を形成した反対の表面に、ポリエステル樹脂(バイロン#200、東洋紡(株))をトルエン及びM. E. Kの混合溶剤に溶解し、グラビアコータに取り付けたグラビアユニットで塗布した。尚、乾燥後の塗布※

剥離層の形成

上記下引層の上に、以下の組成物をトルエンに加熱溶解し、グラビアコータに取り付けたグラビアユニットで塗布した。

スチレン系ゴム共重合ポリマー(SEBS)

20重量部

(タフテックH1052、旭化成工業(株))

カルナバワックス

80重量部

(カルナバ2号、加藤洋行(株))

ここで、このスチレン系ゴム共重合ポリマーのスチレンモノマー成分比は20%であり、伸び率は700%である。また、乾燥後の塗布厚みは、 $2.5\mu\text{m}$ であった。

★上記剥離層の上に、以下の組成物をトルエンに加熱溶解し、グラビアコータに取り付けたグラビアユニットで塗布した。

インキ層の形成

★

カーボンブラック

20重量部

カルナバワックス

6重量部

(カルナバ2号、加藤洋行(株))

キャンデリラワックス

14重量部

(精製キャンデリラワックス、野田ワックス(株))

エチレン-酢酸ビニル共重合ポリマー

20重量部

(ウルトラセン725、東ソー(株))

-補 3-

特開平10-138643

スチレン系オリゴマー
(FTR8100、三井石油化学(株))
スチレン系ゴム共重合ポリマー
(クイントン401CS、シェルジャパン(株))

20重量部

20重量部

尚、乾燥後の厚みが1.5 μm であった。